

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Oktober 2004 (14.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/087338 A2**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B05D 7/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002336

(22) Internationales Anmeldedatum:  
8. März 2004 (08.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 14 775.6 31. März 2003 (31.03.2003) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BEHR GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mauserstrasse 3, 70469 Stuttgart (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BOGER, Snjezana [HR/DE]; Rechbergstrasse 4, 73734 Esslingen (DE). ENGLERT, Peter [DE/DE]; Heideweg 7/1, 74177 Bad Friedrichshall (DE). FISCHLE, Klaus [DE/DE];

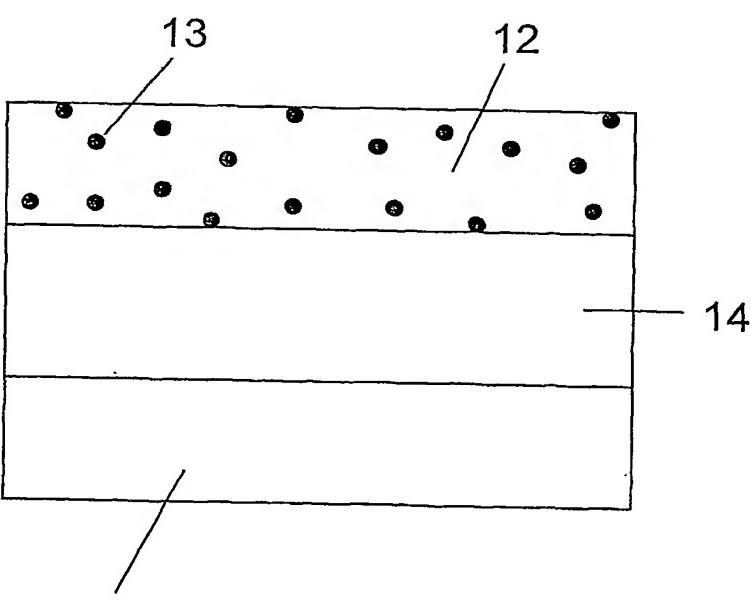
Böblinger Weg 22, 71732 Tamm (DE). MAMBER, Oliver [DE/DE]; Thomas-Mann-Strasse 32, 70469 Stuttgart (DE). SEDLMEIR, Sabine [DE/DE]; Kurfürstenstrasse 71, 74821 Mosbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEHR GMBH &amp; CO. KG; Intellectual Property, G-IP, Mauserstrasse 3, 70469 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

(54) Title: HEAT EXCHANGER AND METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF SAID HEAT EXCHANGER

(54) Bezeichnung: WÄRMETAUSCHER UND VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG EINES SOLCHEN



(57) Abstract: The invention relates to a heat exchanger provided with a hydrophilic surface coating (12) comprising a gel produced by a sol-gel method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Wärmetauscher mit einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung (12), wobei die Oberflächenbeschichtung (12) ein Gel aufweist, das bei einem Sol-Gel-Prozess hergestellt wird.



TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

**Veröffentlicht:**

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

10        **Wärmetauscher und Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines  
solchen**

15        Die Erfindung betrifft einen Wärmetauscher, insbesondere für ein Kraftfahrzeug, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung eines solchen.

20        Bei herkömmlichen Wärmetauschern treten häufig Probleme mit Korrosion, mikrobiologischem Wachstum und Schmutz auf. Diese Probleme haben unter anderem ihre Ursache in einer Niederschlagung von Kondensat aus der Luft, die durch die Wellrippenpakete, die zwischen den von Kältemittel durchströmten Scheiben bzw. Rohren angeordnet sind, strömt. Ferner wird auch Staub und Schmutz angelagert, so dass sich auf der feuchten, verschmutzten Oberfläche Mikroorganismen ansiedeln können, die eine unerwünschte Geruchsbildung zur Folge haben können.

25        Der Abfluss des Kondensats von der Oberfläche kann durch eine hydrophile Ausgestaltung der Oberfläche des Wärmetauschers unterstützt werden, wobei sich in Folge der Hydrophilie ein dünner Flüssigkeitsfilm bildet, der ständig von der Wellrippenoberfläche abfließen kann. Dies hat einen so genannten Selbstreinigungseffekt oder Spüleffekt zur Folge, wobei eine dauerhafte Ansammlung von Staub und Schmutz reduziert, sowie eine Ansiedlung von Mikroorganismen auf der Oberfläche des Wärmeübertragers vermieden werden kann. Ferner trocknet die Wellrippenoberfläche schneller ab. Da-

- 2 -

durch wird die Gesamtleistung des Wärmetauschers aufrechterhalten bzw. verbessert.

Aus der EP 115 40 42 A1 ist ein Mittel zur chemischen Oberflächenbehandlung und von Wärmetauschern bekannt, wobei Silikatpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 bis 1000 nm und Polyvinylalkohol in wässriger Lösung auf die Oberfläche von Wärmetauschern aufgetragen sind. Zur Vorbehandlung der Oberfläche wird diese zunächst einer saueren Reinigung unterzogen und anschließend eine chrom- oder zirkoniumhaltige Konversionschicht aufgebaut. Der auf diese Weise vorbereitete Wärmetauscher wird mit den o.g.-hydrophilen Chemikalien beschichtet, so dass die entsprechend behandelte Oberfläche hydrophile Eigenschaften aufweist.

Es ist Aufgabe der Erfindung, einen verbesserten Wärmetauscher zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Wärmetauscher mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Erfindungsgemäß weist die vorzugsweise hydrophile Oberflächenbeschichtung, insbesondere bei einem Wärmetauscher für ein Kraftfahrzeug, ein Gel auf, wobei das Gel vorteilhafterweise bei einer Sol-Gel-Beschichtung aufgetragen wird. Das Gel kann Nanopartikel, beschichtete Nanopartikel und/oder aufgepropfte Nanopartikel enthalten. Eine hydrophile Oberflächenbeschichtung stellt sicher, dass sich ein dünner, geschlossener Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche bildet, der ständig von der Wellrippenoberfläche oder aber von den Scheiben/Rohren des Wärmetauschers abfließen kann. Dies hat einen Selbstreinigungseffekt oder Spüleffekt zur Folge, wodurch eine dauerhafte Ansammlung von Staub und Schmutz reduziert, sowie eine Ansiedlung von Mikroorganismen auf der Oberfläche des Wärmeübertragers vermieden werden kann. Ferner trocknet die Wellrippenoberfläche schneller ab.

- 3 -

Bei abgewandelten Ausführungsformen der Erfindung hat die Oberflächenbeschichtung neben oder anstelle der hydrophilen Wirkung eine oder mehrere andere vorteilhafte Wirkungen, wie beispielsweise eine korrosionhemmende oder –verhindernde Wirkung.

5

Als Ausgangsmaterialien im Sol-Gel-Prozess werden bevorzugt Alkoxyverbindungen von Elementen der 3. Hauptgruppe, also z.B. Aluminium, Bor, Indium, und/oder von Elementen der 4. Hauptgruppe, also z.B. Silizium, Zinn, und/oder von Übergangsmetallen, bevorzugt der IV-Nebengruppe, wie Titan, Zirkonium, Hafnium und/oder der V-Nebengruppe, wie Vanadium, Niob, Tantal, enthalten, eingesetzt.

10  
15 Vorzugsweise ist bei den Alkoxyverbindungen ein Teil der hydrolysierbaren Alkoxyreste durch Alkyl- und/oder Arylreste ausgetauscht oder eine Mischung aus reinen Alkoxyverbindungen und Alkoxyverbindungen, die zum Teil Alkyl- und/oder Arylreste enthalten, vorgesehen. Bevorzugt sind diese Verbindungen halogeniert, besonders bevorzugt fluoriert.

20 Bevorzugt weist die hydrophile Oberflächenbeschichtung Nanopartikel auf. Die Nanopartikel bestehen bevorzugt zu annähernd 100% oder vollständig aus Oxiden.

25 Bei den beschichteten Nanopartikeln können anstelle oder neben Oxiden, die zumindest im Kern der beschichteten Nanopartikel vorgesehen sind, auch anderen Verbindungen in der Beschichtung vorhanden sein. Die Beschichtung der Nanopartikel kann organische und/oder anorganische Komponenten, sowie antimikrobiell wirkende organische und/oder anorganische Komponenten beinhalten.

30 Bei den aufgepropften Nanopartikeln, handelt es sich um Nanopartikel mit einem Kern mit oder aus Oxiden, welche Seitengruppen tragen. Diese Seitengruppen sind chemisch auf der Oberfläche des Nanopartikelkerns gebunden, z.B. über Sauerstoff- oder Stickstoffbrücken. Um solche Nanopartikel herzustellen werden zum Beispiel bifunktionelle Verbindungen, z.B. Diamine und/oder Dialkohole, eingesetzt. Dadurch können die Oberflächeneigen-

- 4 -

schaften eines Nanopartikels variiert werden (z.B hydrophob, hydrophil, Stabilisierung in der Dispersion bzw. Lösung). Zudem kann eine Polymerkette mit einer reaktiven Seitenkette, die z.B. eine OH oder COOH oder OR Gruppe enthält, oder eine im Polymernetz nicht abreagierte reaktive Gruppe, z.B. OH oder COOH oder OR, auf das Nanopartikel aufgepropft werden.

Bevorzugt enthalten die Nanopartikel, wobei der Einfachheit halber hierunter im folgenden auch beschichtete und/oder aufgepropfte Nanopartikel verstanden werden sollen, soweit nicht ausdrücklich anders erwähnt, Oxide und/oder Oxidhydrate und/oder Nitride und/oder Carbide. Dabei sind vorzugsweise Oxide der Elemente der II-Hauptgruppe und/oder der III-Hauptgruppe und/oder Oxide von Germanium, Zinn, Blei und/oder Oxide der Übergangsmetalle, vorzugsweise der IV- und V-Nebengruppe, und/oder Oxide von Zink und/oder von Cer vorgesehen.

Die Oxidhydrate, Nitride und Carbide bestehen bevorzugt aus Elementen der III-Hauptgruppe und/oder IV-Hauptgruppe und/oder aus Übergangsmetallen, vorzugsweise der IV- und V-Nebengruppe, und/oder aus Zink und/oder aus Cer.

Bevorzugt weisen die Nanopartikel, beschichteten Nanopartikel und die aufgepropften Nanopartikel einen mittleren Durchmesser von 1 bis 1000 nm auf, insbesondere zwischen 50 und 500 nm.

Vorzugsweise weist die Oberflächenbeschichtung antimikrobiell wirkende Bestandteile auf. Diese können Bestandteil der Nanopartikel sein, beispielsweise bei aufgepropften oder beschichteten Nanopartikeln, oder sie können im restlichen Teil der Oberflächenbeschichtung enthalten sein. Derartige Zusätze verbessern die antimikrobielle Wirkung der Oberflächenbeschichtung und verhindern eine Ansiedlung von Mikroorganismen auf der Oberfläche des Wärmeübertragers oder behindern zumindest eine solche.

Das Auftragen der Oberflächenbeschichtung erfolgt vorzugsweise mittels Tauchen, Fluten oder Sprühen.

- 5 -

- Bevorzugt erfolgt eine Vorbehandlung mittels einer sauren oder alkalischen Beize mit anschließender Dekapierung und/oder einer Konversionsbehandlung. Auch diese Vorbehandlung erfolgt vorzugsweise mittels Tauchen, Fluten oder Sprühen. Die Konversionsbehandlung dient dem Aufbau von Passivierungsschichten, die eine sehr feste Verbindung mit der Oberfläche eingehen; so zum Beispiel durch Bildung gemischter Oxide. Eine derartige Passivierungsschicht verhindert unter anderem einen Korrosionsangriff.
- Nach der Vorbehandlung kann eine Trocknung erfolgen und nach der eigentlichen Oberflächenbeschichtung ist ein Trockenvorgang notwendig.

Im folgenden wird die Erfindung anhand dreier Ausführungsbeispiele teilweise unter Bezugnahme auf die Zeichnung im einzelnen erläutert. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch den oberflächennahen Bereich eines Wärmetauschers mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel, und

Fig. 2 einen Schnitt durch den oberflächennahen Bereich eines Wärmetauschers mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Fig. 1 zeigt den oberflächennahen Bereich eines Wellrippblechs 1 eines Wärmetauschers aus Aluminium gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel, der mit einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung 2 versehen ist. Hierbei wird diese Oberflächenbeschichtung 2 aus einem Sol gebildet, das Nanopartikel 3 aus im wesentlichen reinem Aluminiumoxid enthält. Die Nanopartikel 3 haben einen mittleren Durchmesser von zwischen 10 und 100 nm und sind relativ gleichmäßig in der gesamten Oberflächenbeschichtung 2 verteilt.

Das Sol weist Alkoxyverbindungen von Aluminium auf, wobei eine Mischung aus reinen Alkoxyverbindungen und Alkoxyverbindungen, bei denen ein Teil der hydrolysierbaren Alkoxyreste durch Alkylreste ausgetauscht ist, verwendet wird.

- 6 -

Das Aufbringen der Oberflächenbeschichtung 2 erfolgt nach einer Oberflächenreinigung mit einer sauren Beize mittels Tauchen in einer kolloidalen Sol-Lösung, in der Nanopartikel aus Aluminiumoxid dispergiert sind. Anschließend wird ein Trocknungsprozess durchlaufen.

Fig. 2 zeigt einen oberflächennahen Bereich eines Wellrippbleches 11 eines Wärmetauschers gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel. Hierbei ist zwischen einer hydrophilen Oberflächenbeschichtung 12, die Nanopartikel 13 enthält, eine Konversionsschicht 14 vorgesehen. Die Konversionsschicht 14 weist unter anderem Mischoxide aus Aluminium und Zirkonium auf.

Bei den Nanopartikeln 13 handelt es sich um sogenannte aufgepropfte Nanopartikel, welche Seitengruppen tragen. Dabei enthalten die Nanopartikel 13 einen oxidhaltigen Kern, der von bifunktionellen organischen Verbindungen, die chemisch auf der Oberfläche des Nanopartikelkerns gebunden sind, umgeben ist. Die bifunktionellen organischen Verbindungen weisen unter anderem antimikrobiell wirkende Seitengruppen auf. Die eigentliche Oberflächenbeschichtung 12 besteht, wie im ersten Ausführungsbeispiel aus einem Gel. Der oxidhaltige Kern der aufgepropften Nanopartikel 13 besteht im wesentlichen aus Zirkoniumdioxid und Titandioxid.

Zur Vorbereitung der Oberfläche für das Aufbringen der eigentlichen Oberflächenbeschichtung 13 wird diese mit der Mischoxide aus Aluminium und Zirkonium enthaltenden Konversionsschicht 14 versehen. Hierfür wird eine Zirkonium enthaltende Chemikalie mittels Tauchen aufgetragen, und es bilden sich gemischte Oxide aus Aluminium und Zirkonium, so dass eine sehr feste Verbindung mit der Oberfläche eingegangen wird.

Das Aufbringen der Oberflächenbeschichtung 12 erfolgt nach einem Trocknungsvorgang mittels Tauchen mit einer die Nanopartikel 13 enthaltenden Sol-Nanopartikel-Dispersion. Anschließend wird ein weiterer Trocknungsprozess durchlaufen.

- 7 -

Gemäß einem weiteren, nicht in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiel, erfolgt eine Oberflächenbeschichtung mit einem Sol, welches keine Nanopartikel enthält. Das Sol weist Alkoxyverbindungen von Silizium auf, wobei eine Mischung aus reinen Alkoxyverbindungen und Alkoxyverbindungen, bei denen ein Teil der hydrolysierbaren Alkoxyreste durch Alkylreste ausgetauscht ist, verwendet wird.

5

**P a t e n t a n s p r ü c h e**

- 10        1. Wärmetauscher mit einer insbesondere hydrophilen Oberflächenbeschichtung (2; 12), dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung (2; 12) ein Gel aufweist, das insbesondere bei einem Sol-Gel-Prozess hergestellt wird.
- 15        2. Wärmetauscher nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol, das bei einem Sol-Gel-Prozess als Beschichtungsstoff fungiert, Alkoxyverbindungen von Elementen der III-Hauptgruppe und/oder von Elementen der IV-Hauptgruppe und/oder von Übergangsmetallen enthält.
- 20        3. Wärmetauscher nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalle der IV- und/oder V-Nebengruppe angehören.
- 25        4. Wärmetauscher nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass bei den Alkoxyverbindungen ein Teil der hydrolysierbaren Alkoxyreste durch Alkyl- und/oder Arylreste ausgetauscht ist, oder dass eine Mischung aus reinen Alkoxyverbindungen und Alkoxyverbindungen, die zum Teil Alkyl- und/oder Arylreste enthalten, vorgesehen ist.
- 30        5. Wärmetauscher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung (2; 12) Nanopartikel (3), beschichtete Nanopartikel und/oder aufgepropfte Nanopartikel (13) mit oder aus Oxiden enthält.

- 9 -

6. Wärmetauscher nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass Oxide der Elemente der II-Hauptgruppe und/oder der III-Hauptgruppe und/oder Oxide von Germanium, Zinn, Blei und/oder Oxide der Übergangsmetalle und/oder Oxide von Zink und/oder Oxide von Cer vorgesehen sind.  
5
7. Wärmetauscher nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Übergangsmetalle der IV- und/oder V-Nebengruppe angehören.
- 10 8. Wärmetauscher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung (12) Nanopartikel, beschichtete Nanopartikel und/oder aufgepropfte Nanopartikel (13) mit oder aus Oxidhydraten und/oder Nitriden und/oder Carbiden enthält.  
15
9. Wärmetauscher nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidhydrate, Nitride und Carbide aus Elementen der III-Hauptgruppe und/oder der IV-Hauptgruppe und/oder aus Übergangsmetallen und/oder aus Cer bestehen.  
20
10. Wärmetauscher nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Übergangsmetall der IV- und/oder V-Nebengruppe angehört oder Zink ist.
- 25 11. Wärmetauscher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (3), beschichteten Nanopartikel und/oder aufgepropften Nanopartikel (13) einen mittleren Durchmesser von 1 bis 1000 nm aufweisen.
- 30 12. Wärmetauscher nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung (2; 12) antimikrobiell wirkende Bestandteile aufweist.
- 35 13. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers mit einer insbesondere hydrophilen Oberflächenbeschichtung (2; 12), wobei die

- 10 -

Oberflächenbeschichtung (2; 12) mittels eines Sol-Gel-Prozesses erfolgt.

14. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach Anspruch  
5 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbeschichtung (2;  
12) mittels Tauchen, Fluten und/oder Sprühen aufgebracht wird.
15. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach einem der  
10 Ansprüche 13 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vorbehandlung mittels einer sauren oder alkalischen Beize mit anschließender Dekapierung und/oder einer Konversionsbehandlung erfolgt.
16. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach Anspruch  
15 15, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Konversionsbehandlung Mischoxide und/oder Mischfluoride entstehen.
17. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach einem der  
20 Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer Vorbehandlung mittels einer sauren oder alkalischen Beize mit anschließender Dekapierung und/oder einer Konversionsbehandlung ein Trocknungsprozess erfolgt.
18. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach einem der  
25 Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass dem Vorgang des Aufbringens der Oberflächenbeschichtung (2; 12) ein Trockenvorgang folgt.
19. Verfahren zum Beschichten eines Wärmetauschers nach einem der  
30 Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass wobei eine Nanopartikel (3), beschichtete Nanopartikel und/oder aufgeprägte Nanopartikel (13) enthaltende Oberflächenbeschichtung (2; 12) aufgetragen wird.

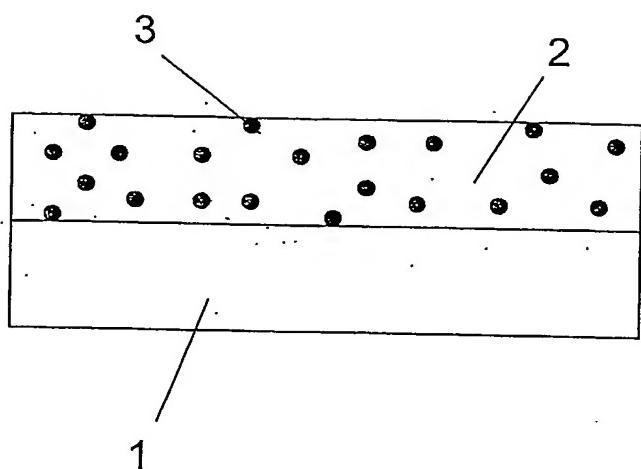


Fig.1

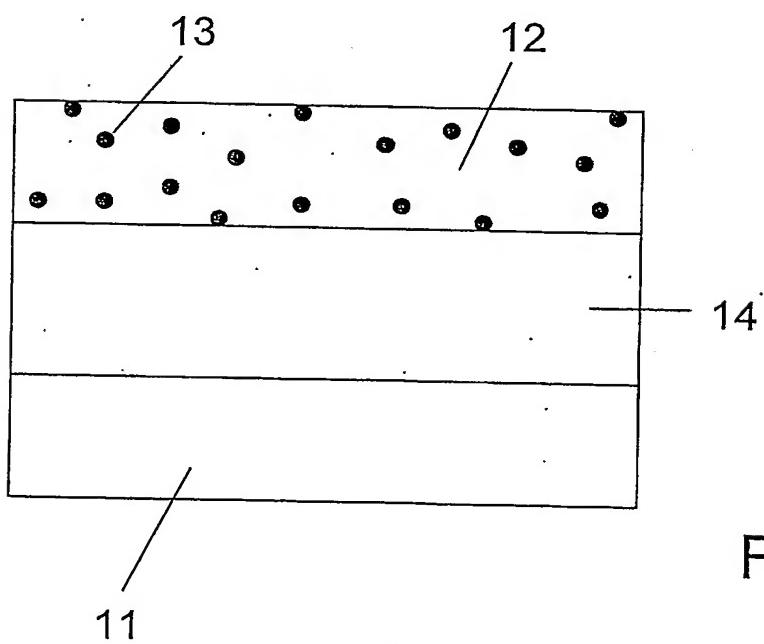


Fig.2